

CLIPPEDIMAGE= JP358144441A

PAT-NO: JP358144441A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58144441 A

TITLE: MANUFACTURE OF COMPOSITE BODY OF CARBON FIBER  
REINFORCED METAL

PUBN-DATE: August 27, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AKUTAGAWA, KENICHI

OTSU, HIDEO

MIYAZAKI, TOSHIKUNI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON DENSO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57027892

APPL-DATE: February 23, 1982

INT-CL (IPC): C22C001/09;B22D019/14

US-CL-CURRENT: 164/97,164/100

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture the composite body of carbon fiber reinforced metal excellent in strength and resistance to heat and abrasion, by forming the layer of specified substance having high a melting point on the surfaces of long carbon fibers, impregnating the coated fibers with molten Al by carrying the fibers through the molten Al, and then passing the impregnated fibers through a die.

CONSTITUTION: A plurality of long carbon fibers 1 are bundled and heated to about 1,200°C by a heating means 33 while carrying them through a reactor vessel 32. Mixed gas composed of the vapor of methyl trichlorosilane

(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>), hydrogen gas and inert gas is supplied from a gas

supply part 2 to the interior of the reactor vessel 32, to chemically deposit SiC on the surface of the bundle of the carbon fibers 1. The fibrous bundle 1 to which SiC is deposited is carried through molten Al 52 in a melting cell 51 and then through a die 54 having a heater 53 under the condition that Al is penetrated between the carbon fibers and into their surfaces to form a prepreg. The prepreg is cooled by carrying it through a cooling roll 55 to solidify unsolidified Al, and then coiled by a coiler 56. Mg or metallic copper may be used instead of Al, while B, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or TiN may be used instead of SiC.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—144441

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 1/09  
B 22 D 19/14

識別記号

庁内整理番号  
8019—4K  
8015—4E

⑬ 公開 昭和58年(1983) 8 月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 炭素繊維強化金属複合材料の製造方法

刈谷市昭和町1丁目1番地日本  
電装株式会社内

⑮ 特 願 昭57—27892

⑯ 発 明 者 宮崎利邦

⑰ 出 願 昭57(1982) 2 月23日

刈谷市昭和町1丁目1番地日本  
電装株式会社内

⑱ 発 明 者 芥川憲一

⑲ 出 願 人 日本電装株式会社

刈谷市昭和町1丁目1番地日本  
電装株式会社内

刈谷市昭和町1丁目1番地

⑳ 発 明 者 大津日出男

㉑ 代 理 人 弁理士 大川宏

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素繊維強化金属複合材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属母材中に炭素繊維が埋設された炭素繊維強化金属複合材料の製造方法において

炭素繊維を、上記母材金属と親和性があり炭素繊維を浸蝕せず、かつ母材金属融点より高い融点をもつ物質で被覆する工程、

上記物質で被覆された炭素繊維を溶融状態の母材金属中へ浸漬し該繊維表面に母材金属を付着含浸させその後引き上げ冷却しつつ母材金属が高温状態にある間にダイスを通過させることによってシート状、あるいは線(棒)状等の複合材料とすることを特徴とする炭素繊維強化金属複合材料の製造方法。

(2) 母材金属はアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金等の軽金属あるいは銅、銅合金であり、炭素繊維に被覆される物質は珪素、炭化珪素、炭化チタニウム、窒化

珪素、窒化チタニウムである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(3) 炭素繊維の被覆は化学蒸着法によってなされる特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維と金属とからなる複合材料の製造方法に関し、強度、耐熱性、耐摩耗性にすぐれ、かつ軽量であるポンプのペーン等の図動材料、耐熱性が要求される自動車部品等の材料として最適な炭素繊維強化金属複合材料の製造方法に関する。近年、耐熱性、強度にすぐれた軽量材料として繊維強化金属複合材料とりわけ繊維として炭素繊維を用いた炭素繊維強化金属複合材料(以下「CFRM」と略記する)が注目を集めている。

しかしながら炭素繊維自体は金属との親和性が悪いため、炭素繊維と金属とを複合化させようとしても、十分な一体性がなく複合材料としての強度は期待できなかった。さらに、炭素繊維は高温下では金属と反応し劣化してしまうため、すぐれた特性を有するCFRMを得ることは非常に困難

でもあった。

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであり炭素繊維に被覆を形成し、この被覆層により炭素繊維と母材金属との一体性を確保し炭素繊維と母材金属を機械的に加工することによりすぐれた特性を有するCFRMの製造方法に成功したものである。

すなわち、本発明の炭素繊維強化金属複合材料の製造方法は炭素繊維を上記母材金属と親和性があり、炭素繊維を侵食せず、かつ、母材金属融点より高い融点をもつ物質で被覆する工程、

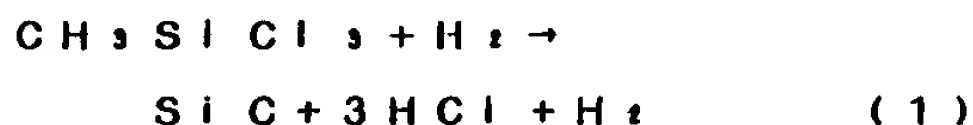
上記物質で被覆された炭素繊維を溶融状態の母材金属中へ浸漬し、該繊維表面に母材金属を付着含浸させ、その後引き上げて冷却しつつ母材金属が高温状態にある間にダイスを通過させることによってシート状、あるいは棒（棒）状等の複合材料とすることを特徴とするものである。ここで、炭素繊維とは、アクリル繊維を熱分解、あるいはタールピッチを繊維とし、加熱処理あるいは炭素の気相成長によって得られる炭素を構成要素とす

- 3 -

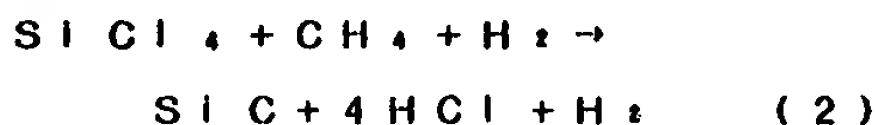
以後被覆物質と称する。

炭素繊維に被覆物質を被覆する工程としては、化学蒸着（以下、CVDと称する）、物理蒸着（以下、PVDと称する）、メッキ等の工程を採用できる。炭素繊維の全表面に緻密にかつ均一に被覆できる工程としてはCVDがすぐれている。

CVDにより炭化珪素を被覆する工程は、例えば次式の反応式（1）によりメチルトリクロルラン（ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ）を高温で反応させ炭素繊維表面に炭化珪素を析出させるものである。



なお反応式（1）以外に次式（2）の化学反応を利用することもできる。



被覆物質が被覆した炭素繊維は溶融した母材金属中へ浸漬さす。炭素繊維は必要本数をそろえたローピング状で連続的に母材金属よりなる金属浴に浸漬するのがよい。これにより各炭素繊維の被覆

- 5 -

る繊維で、強度、弾性が高い特性をもつ、市販の各種炭素繊維を採用することができる。なお、本発明では長い繊維の炭素繊維が好ましい。母材金属としてはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金等の軽金属あるいは銅、銅合金の母材が適している。特にアルミニウム、アルミニウム合金がよい。ここで母材とは炭素繊維を埋設する主体となる物質を意味する。

炭素繊維を被覆する物質は母材金属の融点より高い融点を持ち母材金属と親和性があり、かつ炭素繊維を侵食しないものである。母材金属との親和性は炭素繊維の強度、剛性を複合材料に生かすために必須のものである。なお、炭素繊維と反応し、炭素繊維を侵食するものであれば炭素繊維の強度、剛性が消失する。従って炭素繊維と強力に接合し炭素繊維の特性を生かすものである必要がある。かかる物質としては炭化珪素がすぐれている。なお、炭化珪素以外に炭化チタニウム等の炭化物、窒化チタニウム、窒化珪素等の窒化物およびベリリウムが採用できる。なお、かかる物質を

- 4 -

物質の表面に母材金属が付着し、かつ各繊維間の空隙に母材金属が侵入する。母材金属の付着量は金属浴の温度、浸漬時間等にかえることによりある程度コントロールすることができる。

金属浴に浸漬され、母材金属が付着、含浸した炭素繊維の束は、次にダイスの貫通孔に挿入され貫通孔の断面形状に成形されたCFRMのプリプレグが得られる。なお、炭素繊維の束がダイス中を通過する間に繊維間の空隙が母材金属で埋められ、また余分の金属はダイスにより排除される。したがってダイスに入る前の母材金属は溶融状態あるいは融点に近い高い温度にあるのが好ましい。なおダイスを出た後で金属と繊維が分離するのは好ましくない。従って、ダイスを出る直前においては母材金属は固化しているのが好ましい。このため、ダイスは十分な温度管理ができることが望ましい。ダイスの入口開口端を金属浴に浸すことも可能である。ダイスの貫通孔の断面形状としては第1図に示す、棒状、棒状、シート状、板状等の任意の形状を選択することができる。またダイ

- 6 -

スの貫通孔の断面積と、ダイスを通過する全炭素繊維の断面積の比を変化させることにより得られるCFRM中の母材金属と繊維の割合をある程度コントロールすることができる。この方法で得られる炭素繊維強化金属複合材料の繊維の含有率は全体を100容量%とした場合最大で50容量%程度である。

本発明の製造方法により得られるCFRMは炭素繊維が一軸配向した輪状、棒状、シート状、板状等の断面形状が一定した長尺体である。従って、炭素繊維が配向した長手方向の機械的性質が極めてすぐれている。またダイスで断面形状が規定されているため形状が一定し、CFRM中に空隙等がすくない。さらには炭素繊維が金属浴に浸漬されその状態で炭素繊維に母材金属が付着、含浸されるため母材金属が酸化される可能性が少なく、得られるCFRM中に含まれる金属氧化物等の不純物を少なくすることができる。そのためCFRMの機械的性質は他の方法で得られるCFRMに比較してすぐれたものとなる。なお上記説明では本

— 7 —

第2図に概略を示す装置で実施した。この装置はガス供給部2と反応部3とで構成され、連続的に炭素繊維1の表面に炭化珪素を被覆するものである。ガス供給部2は、水素ガスとアルゴンまたはヘリウムの不活性ガスおよびメチルトリクロルシラン( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )蒸気の混合ガスを供給するものである。水素ガスは水素ポンプ20aより配管21a、流量制御弁22aおよび流量計23aを通過して気化装置に供給される。気化装置24はメチルトリクロルシラン25を収容する容器26とメチルトリクロルシラン25を加熱蒸発させるための温度制御装置付加熱手段27とよりなる。

気化装置24に供給された水素はキャリアガスとして気化装置24で精化したメチルトリクロルシランをとめない、配管28aより合同配管29に送られ、合同配管29より反応部3に送られる。水素ガスは別ルートで配管21b、流量制御弁22b、流量計23b、配管28bより合同配管29に送られる。また不活性ガスは不活性ガスポンプ20cより配管21c、流量制御弁22c、流

— 9 —

発明の製造方法について工程ごとに説明したが炭素繊維を連続的に被覆物質で被覆し、金属浴に浸漬しダイスを通過させることができる。

以上の方法でCFRMプリプレグが製造されるが、シート状、輪状のものをそのまま、あるいは切断することによって使用することができる。

なお、大きなあるいは複雑な形状のCFRMが必要である場合には、上記シート状、輪状、棒状のCFRMを次の方法で集積して目的のCFRMを製造することができる。即ち、シート状等のプリプレグを所定の大きさに切断し、金型の中へ積層し、真空（あるいは非酸化性雰囲気）下でホットプレス（500～600℃、100～600kg/cm<sup>2</sup>）を行なうことによって母材金属を拡散接合させ、所望の大きな、あるいは複雑な形状のCFRMを得ることができる。

以下実施例を説明する。

まず、炭素繊維の表面に被覆物質を被覆する工程として化学蒸着法により炭化珪素(SiC)を被覆する工程を採用した。この工程の化学蒸着は

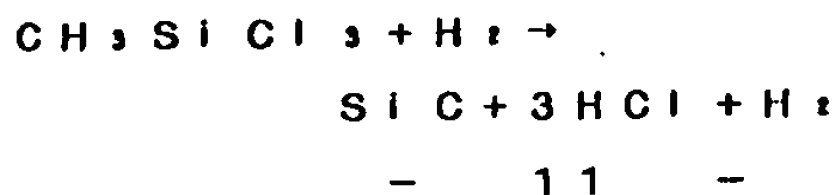
— 8 —

図形23c、配管28cを通り合同配管29に送られ、この合同配管29より反応部3に供給される。反応部3は反応容器32と温度制御装置付加熱手段33とより成る。反応容器32の両端は水銀シールなどの手段によりシールされている。

次いで、被覆物質の形成された炭素繊維1を溶融したアルミニウムの中へ浸漬させてプリプレグを製造する。プリプレグを製造する装置5は第1図に示すように、温度制御装置（図示せず）がついた溶解炉51、温度制御装置（図示せず）がついたヒータ53を内蔵したダイス54、冷却手段を内蔵した冷却ロール55、図示されていないモータによって駆動する巻取機56から構成されている。溶解炉51ではアルミニウム52、が溶融状態で一定温度に保持されており、ロール52a、52b、52c、52dによって案内され送りこまれた炭素繊維1の表面にアルミニウムが付着し、繊維間にアルミニウムが含浸される。この炭素繊維1にアルミニウムが付着含浸した繊維は溶解炉51から引き上げられた後、ダイス54を通過し

— 10 —

ダイスの形状によって決定される形状のCFRMプリプレグとなり冷却ロール55を経てまきとりきに巻き取られる。具体的にはまず複数個の巻取機41から送り出された炭素繊維1はロール42によって整列させられた後、反応容器32の内部へ送り込まれた。この反応容器32へは不活性ガスポンプ20cから不活性ガスが供給され、そしてこの不活性ガス雰囲気において炭素繊維1は1200℃程度まで加熱され、表面から不純物や不純ガスを放出させ、表面が浄化された。一方気化装置24においては、メチルトリクロルシラン( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )を20～30℃に加熱し、その蒸気圧を180mmHg程度とし、これに水素ポンプ20aから0.8/min程度の水素を供給した。そして上記浄化処理の終了した反応容器32へ、メチルトリクロルシラン( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )の蒸気、水素、および不活性ガスを供給し、反応容器32内において



アルミニウムが付着含浸した炭素繊維は溶解炉から引き上げられた後、ロール52dに案内され、ヒーター53によって加熱されているダイス54に通された。

このダイス54の開口部の形状は、第2図(D)に示すスリット状であり、素材がそのダイス54を通過させてシート状の炭素繊維強化金属複合材料プリプレグを得た。この時ダイス54の温度は素材が変形しうる550～650℃に保持された。この後冷却ロール55を通過し冷却、整形され、図示されていないモーターによって駆動する巻取機56に巻取った。

この方法で得られた炭素繊維強化金属複合材料の炭素繊維の含有率は40容量%であり、引張強度(炭素繊維配向方向)100kg/mm<sup>2</sup>、引張り弾性率(炭素繊維配向方向)13Ton/mm<sup>2</sup>、密度2.3g/cm<sup>3</sup>、耐熱性(空气中使用最高温度)300℃の特性を持つものであった。

なお参考までに上記実施例の炭化珪素被覆方法とまったく同じ方法で炭化珪素を被覆した炭素繊維

— 13 —

の化学反応により、炭素繊維1の表面に炭化珪素(SiC)を析出し被覆した。この際発生するガスはトラップ装置35により吸収させ排出36より放出した。

なお、極く細い繊維の一本一本にまで緻密かつ均一な炭化珪素(SiC)の被膜を形成させるため、炭素繊維1を約10分間反応容器内に滞留させた。このようにして被覆処理された炭素繊維1を連続的にプリプレグ製造装置5に供給した。すなわち反応容器32から送り出され、被覆層が形成された炭素繊維1は、所定の幅に引き揃えた状態で(幅の調節は巻取り装置の個数、処理を行なう繊維の本数を変更することによって行なうことができる。)ロール52aによって、溶解アルミニウムが保持されている溶解炉51の中へ送り込まれ、ロール52b、52cの間で炭素繊維1にアルミニウムが付着含浸された。

この時のアルミニウムの溶解温度は700～750℃、含浸時間は繊維にアルミニウムが完全に含浸するのに必要な時間である約3分とした。

— 12 —

緒を用い、アルミニウム箔と一方向に配列した上記炭素繊維の端とを交互に積層し、これを真空化でホットプレス(温度500～650℃、圧力100～600kg/cm<sup>2</sup>)してCFRMを製造した。この炭素繊維金属炭素繊維強化金属複合材料は炭素繊維の含有率40容量%、引張強度80kg/mm<sup>2</sup>、引張弾性率12Ton/mm<sup>2</sup>、密度2.3g/cm<sup>3</sup>、耐熱性300℃であった。

本実施例で得られたCFRMの引張強度、引張弾性率が参考に示した鋳冶金法で得られたCFRMよりすぐれているのは、本実施例のCFRMを構成する金属母材中の酸化物等の不純物の混入が少ないこと、及び炭素繊維が曲ることなくまっすぐに配列して埋設されているためであると思われる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に示す装置の概略構成図、第2図は本発明の方法で使用する代表的な4種類のダイスの開口端を示す平面図である。

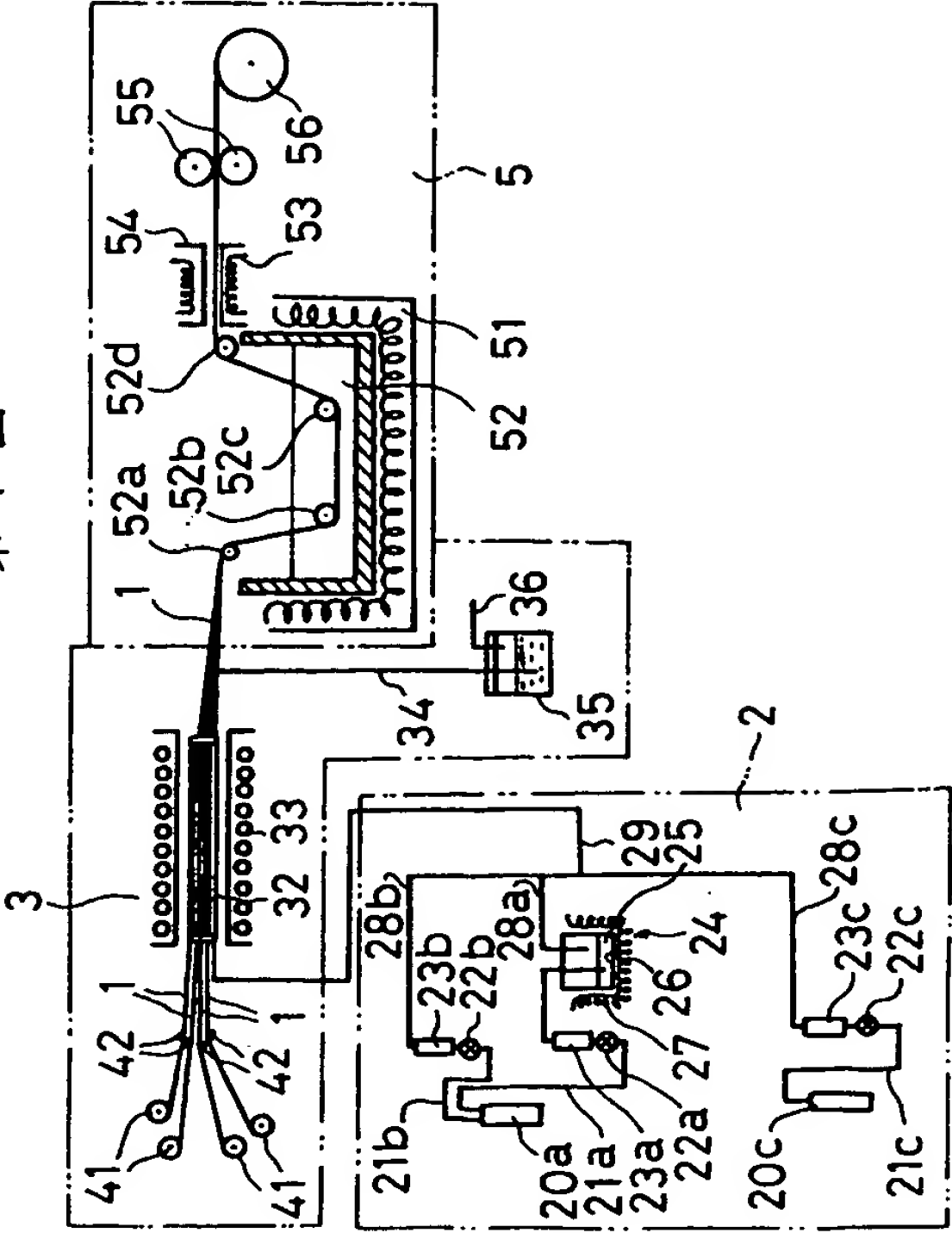
図中符号1は炭素繊維、2はガス供給部、3は

— 14 —

反応部、5はプレアレグ製造装置、51は溶解炉、  
54はダイスを示す。

特許出願人 日本電機株式会社  
代理人 弁理士 大川 宏

第1図



- 15 -

第2図

